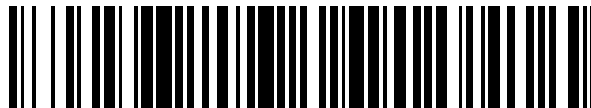


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 321**

51 Int. Cl.:

C09K 21/02 (2006.01)

C09K 3/22 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

H01B 7/295 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2014 PCT/FR2014/051756**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15018995**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2014 E 14756089 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 3030630**

54 Título: **Composiciones termoplásticas ignífugas flexibles con alto comportamiento termomecánico, en particular para cables eléctricos**

30 Prioridad:

06.08.2013 FR 1357805

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.11.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**QUINEBECHE, SÉBASTIEN;
PALLUAULT, VINCENT y
SAVIGNAT, BENOÎT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 691 321 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones termoplásticas ignífugas flexibles con alto comportamiento termomecánico, en particular para cables eléctricos

Campo de la invención

5 La invención tiene por objeto composiciones ignífugas termoplásticas flexibles con alto comportamiento termomecánico. La presente invención se refiere igualmente a la utilización de esta composición como capa de revestimiento (capa exterior) de un cable, tubo o análogo, así como material constitutivo (capa interior) de una funda de protección.

10 Estas composiciones son útiles en la fabricación de cables para aislar y proteger cables eléctricos, fibras ópticas o conductos que transportan fluidos, tales como líquidos refrigerantes o aceites. En aplicaciones como el recubrimiento de cables eléctricos, piezas eléctricas y electrotécnicas, automóviles, además de su carácter de aislante eléctrico, los materiales deben ante todo poseer alto nivel de resistencia al fuego (ignifugación). Las instalaciones eléctricas pueden en efecto ser el origen de cortos circuitos e inflamarse, pueden también puestos en contacto con una llama inflamarse y propagar el incendio a lo largo de los conductos de cables.

15 Los polímeros termoplásticos, tales como polietilenos, poliamidas o sus mezclas, son buenos aislantes eléctricos y son fáciles de utilizar. Se utilizan para hacer carcasas y conectores eléctricos y también revestimientos de cables.

20 Las calidades ignífugas de una composición se miden habitualmente por el ensayo del índice límite de oxígeno o LOI por sus siglas en inglés (*Limiting Oxygen Index*). La medida del índice límite de oxígeno permite determinar la concentración mínima de oxígeno en una mezcla de oxígeno/nitrógeno, lo que permite mantener la combustión de un plástico en posición vertical, con un encendido en la parte superior de la muestra. Se caracteriza así cuantitativamente la inflamabilidad de los materiales.

25 Para un resultado del ensayo LOI inferior al 10%, la composición arde muy fácilmente. Para resultados del ensayo LOI comprendidos entre 21% y 30%, la composición arde, pero se apaga ella misma después de un periodo de tiempo más o menos largo. En el campo de la fabricación de cables, para la capa ignífuga (estando formado generalmente un cable de una pluralidad de capas paralelas), el resultado del ensayo LOI no debe ser inferior al 35%, lo que corresponde a una extinción espontánea o inmediata de la combustión de la composición.

Existen diferentes aditivos para hacer ininflamable una materia plástica, algunos a base de productos halogenados, otros sin halógeno.

30 La utilización de derivados halogenados presenta el gran inconveniente de transportar, durante la combustión, gases tóxicos y corrosivos. Así, como es el caso en el marco de la presente invención, los fabricantes y transformadores se orientan también a la puesta a punto de composiciones que contienen óxidos, hidróxidos o sales minerales de metales, tales como hidróxidos de aluminio y de magnesio. La adición de estos materiales confiere propiedades ignífugas, pero degradan las propiedades mecánicas de la composición termoplástica que los incluye.

35 Además de la resistencia al fuego, prerrequisito para estas composiciones ignífugas en la fabricación de cables, estas composiciones deben presentar cualidades mecánicas óptimas.

Ahora bien, una vez resuelto los objetivos relacionados con la ausencia de combustión (o la combustión muy débil) de las composiciones termoplásticas que forman cualquier parte de un tubo, cable o análogo, estas deben presentar propiedades mecánicas y termomecánicas (propiedades mecánicas en el transcurso de un calentamiento térmico consiguiente).

40 Cuando están presentes cargas ignífugas en cantidades importantes, con el fin de satisfacer las propiedades ignífugas del tubo, cable o análogo, es necesario que la matriz (incluyendo las cargas) confiera a la composición la máxima flexibilidad; dado que las cargas ignífugas tienden a rigidizar dicha composición.

45 Habitualmente, para conferir flexibilidad a una composición termoplástica, se añaden poliolefinas tales como copolímeros EVA (etileno-acetato de vinilo) con contenido muy alto de acetato de vinilo o bien un polietileno de muy baja densidad.

Desgraciadamente, la incorporación de este tipo de poliolefinas tiene como consecuencia disminuir el punto de fusión de la composición termoplástica y por consiguiente degradar muy significativamente las propiedades termomecánicas.

50 Así, a partir de una composición termoplástica que incluya una tasa muy elevada de cargas, que tiene como consecuencia una rigidización importante, se hace necesaria la búsqueda de flexibilidad para esta composición en detrimento de las propiedades termomecánicas.

No existen en el mercado, actualmente, composiciones termoplásticas que presenten características de altos comportamientos para el conjunto de estas propiedades combinadas (flexibilidad, propiedades termomecánicas e ignífugas).

55

Estado de la técnica

Actualmente se conoce una composición polímera ignífuga que comprende un copolímero de etileno que contiene grupos polares elegidos del grupo constituido por ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos, acetatos y acetatos de vinilo; un copolímero de etileno preparado con un catalizador de sitio único que tiene una densidad comprendida entre 0,860 y 0,910 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3); una carga mineral exenta de halógeno que comprende una huntita y/o una hidromagnesita y un homopolímero o copolímero de etileno modificado por anhídrido maleico.

Igualmente se conoce una composición ignífuga para cable, sin halógeno, preparada a partir de una composición que comprende de 3 a 10% en peso de un polietileno de baja temperatura de fusión y que presenta injertos de anhídrido maleico (tasa de injertos media a elevada) utilizando una resina a base de VLDPE que tiene una densidad comprendida entre 0,86 y 0,91 g/cm^3 , de 15% a 25% en peso de al menos un EEA (etileno-etilo-acrilato) o EVA, de 5% a 20% en peso de un polímero de α -olefina y de 40% a 65% en peso de un agente inorgánico retardador de la llama. Esta composición corresponde sensiblemente a la composición "DM2" analizada a continuación por el titular.

Se conoce además una composición ignífuga, con fuerte carga mineral, que comprende un interpolímero olefínico multibloques y un agente compatibilizante a base de un monómero polar.

Igualmente se conoce una composición ignífuga (que contiene cargas ignífugas) que contiene cuatro elementos, a saber, un copolímero EVA (etileno-acetato de vinilo), un polietileno de muy baja densidad, otro polietileno de muy baja densidad injertado con anhídrido maleico y un polietileno de baja densidad lineal. Esta composición corresponde sensiblemente a la composición denominada "DM1" en los ensayos presentados a continuación.

Por último, se conoce el documento FR 2985731 que describe una composición termoplástica ignífuga (ejemplo 9 de dicho documento) que comprende:

- 63% en peso de trihidrato de aluminio,
- 22,75% en peso de EVA,
- 9% en peso de LLDPE no funcionalizado,
- 5% en peso de un LLDPE, injertado por injertos de anhídrido maleico, y
- 0,25% en peso de un antioxidante.

Dicha composición es mucho más dura (véase por ejemplo DM12 siguiente) y si se quiere reemplazar el LLDPE no funcionalizado por VLDPE, en contra de las enseñanzas de los expertos en la técnica con relación a las calidades termomecánicas de la composición, dicha composición sigue siendo siempre demasiado dura (véase por ejemplo DM8 con una dureza Shore D de 43).

Igualmente se conocen composiciones descritas en los documentos FR 2870542, EP 0953599 y EP 1092751.

Todas estas composiciones ignífugas pueden dar satisfacción en ciertas aplicaciones, pero no satisfacen el conjunto de características de altos comportamientos del conjunto de estas propiedades combinadas (flexibilidad, propiedades termomecánicas e ignífugas) o son demasiado costosas (coste de los componentes, coste del proceso de preparación/fabricación).

Breve descripción de la invención

Después de experimentos, la sociedad solicitante ha descubierto, sorprendentemente, que una composición ignífuga sin halógeno que asocia, en proporciones y con propiedades particulares, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, polietileno de muy baja densidad (VLDPE) no funcionalizado y un polietileno de baja densidad lineal injertado con anhídrido maleico, permite conferir a la composición ignífuga, la flexibilidad requerida conservando o manteniendo propiedades termomecánicas óptimas.

La presente invención pretende así remediar la bajada catastrófica de las propiedades termomecánicas de las composiciones ignífugas de la técnica anterior, mientras se aumenta la flexibilidad de dichas composiciones, proponiendo una composición termoplástica que responda a dos exigencias esenciales de tubos, cables o análogos, es decir la flexibilidad y el comportamiento termomecánico.

Más exactamente, la composición buscada en el marco de la presente invención debe presentar una flexibilidad equivalente a la de las composiciones utilizadas actualmente en el mercado, siendo este nivel de flexibilidad aceptado y satisfactorio para todos los actores del campo técnico de tubos, cables o análogos.

Las propiedades termomecánicas se miden en la presente invención por medio del ensayo, bien conocido por los expertos en la técnica, denominado ensayo de presión en caliente (*Hot pressure test*) mientras que la flexibilidad se mide por el ensayo denominado dureza Shore D (*Shore D*), igualmente bien conocido por los expertos en la técnica.

Se realizó otro ensayo relativo a las propiedades mecánicas de la composición con el fin de verificar dichas propiedades a temperatura ambiente: se trata de un ensayo de tracción clásica según la norma ISO R527: 93-1BA.

La presente invención se refiere así a una composición termoplástica ignífuga sin halógeno caracterizada por qué consiste en:

- 50% a 75% en peso de cargas ignífugas,
- 0,1% a 45% en peso de un copolímero de etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar,

- 10% a 25% en peso de un polietileno de muy baja densidad (VLDPE) no funcionalizado,
- opcionalmente, hasta 10% de aditivos,
- y 0,1% a 10% en peso de un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE),

5 caracterizada por qué la densidad del polietileno de muy baja densidad (VLDPE) está comprendida entre 0,85 y 0,91, por qué la densidad del polietileno de baja densidad lineal se superior a 0,91 y por qué el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) está injertado con injertos de anhídrido maleico presentes en la cadena principal.

Con relación a la solución actual disponible en el mercado, la composición termoplástica según la invención no permite utilizar más que tres componentes termoplásticos en lugar de cuatro. Además del ahorro de coste relacionado con estas necesarias y diversas fuentes de aprovisionamiento, el procedimiento de fabricación de la composición ignífuga se simplifica ventajosamente.

Otras características ventajosas de la invención se precisan a continuación:

- ventajosamente, el susodicho polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) está comprendido entre 2,5% y 7% en peso de la composición, preferiblemente entre 3,5% y 5%;
- ventajosamente, el susodicho polietileno de muy baja densidad (VLDPE) representa como máximo 20% en peso de la composición;
- preferiblemente, el monómero etilénico que lleva una función polar comprende de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 8 átomos;
- preferiblemente, el monómero etilénico que lleva una función polar se elige entre ésteres vinílicos de ácido carboxílico saturado, ácidos carboxílicos insaturados o ésteres (met)acrílicos de ácido carboxílico insaturado;
- ventajosamente, el agente ignífugo es una carga mineral, en particular trihidróxido de aluminio y/o dihidróxido de magnesio;
- los aditivos se eligen entre antioxidantes, anti U.V., agentes antiestáticos, cargas minerales, pigmentos de coloración, zeolitas y/o agentes "anti-goteo" (productos a base de silicona (PDMS) o productos fluorados como PTFE);
- según una variante preferida de la invención, las susodichas cargas ignífugas representan más del 60% en peso de la composición.

La presente invención se refiere más particularmente a un cable o tubo que presenta al menos dos capas, de las cuales al menos una capa está formada por la susodicha composición termoplástica citada anteriormente.

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención se refiere a una composición ignífuga en la que se encuentran, además de aditivos funcionales eventualmente presentes, tres componentes termoplásticos específicos cuya asociación permite resolver los problemas de las composiciones ignífugas de la técnica anterior, en particular en sus aplicaciones a cables, tubos, tuberías o análogos.

35 Por supuesto, la composición ignífuga termoplástica según la invención podrá comprender eventualmente uno u otros varios componentes, principalmente de tipo termoplástico, pero los problemas técnicos definidos anteriormente se resuelven con los únicos tres componentes específicos, de suerte que, en un modo de realización ventajoso, la composición según la invención no comprenderá más que estos tres componentes termoplásticos, con exclusión de los demás componentes termoplásticos.

Estos tres componentes termoplásticos son:

- un copolímero de etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar,
- un polietileno no funcionalizado de muy baja densidad comprendida entre 0,85 y 0,91,
- un polietileno de baja densidad lineal, cuya densidad es superior a 0,91, injertado por injertos de anhídrido maleico.

45 En cuanto al polietileno (no funcionalizado) de muy baja densidad y al polietileno de baja densidad lineal funcionalizado por injerto de anhídrido maleico, se entiende por polietileno de homo- o co-polímeros. Como comonómeros, se pueden citar las alfa-olefinas, ventajosamente las que tienen de 3 a 30 átomos de carbono. Ejemplos de alfa-olefinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono como comonómeros eventuales comprenden propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-icoceno, 1-dococeno, 1-tetracoceno, 1-hexacoceno, 1-octacoceno y 1-triaconteno. Estas alfa-olefinas se pueden utilizar solas o mezcladas con dos o más de dos.

55 El polietileno puede ser de origen metaloceno. Se designa por polietileno metaloceno los polímeros obtenidos por copolimerización de etileno y alfa-olefina, tal como por ejemplo propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno en presencia de un catalizador monositio constituido generalmente por un átomo de un metal que puede ser por ejemplo zirconio o titanio y dos moléculas cíclicas de alquilo unidas a un metal. Más específicamente, los catalizadores metalocenos están compuestos habitualmente de dos ciclos ciclopentadiénicos unidos al metal. Estos catalizadores se utilizan frecuentemente con aluminóxanos como co-catalizadores o activadores, preferiblemente metilaluminóxano (MAO). También se puede utilizar el hafnio como metal al que se fija el ciclopentadieno. Otros metalocenos pueden incluir metales de transición de los grupos IV A, V A y VI A. También se pueden utilizar metales de la serie de los lantánidos. Estos polietilenos metalocenos también se pueden caracterizar por su relación Mw/Mn

< 3 y preferiblemente < 2, en donde Mw y Mn designan respectivamente la masa molar media en peso y la masa molar media en número. Se designan también por polietileno metaloceno los que tienen una MFR ("Melt Flow Ratio" o relación del índice de fluidez) inferior a 6,53 y una relación Mw/Mn superior a la MFR menos 4,63. La MFR designa la relación entre el MFI 10 (MFI bajo una carga de 10 kg) y el MFI 2 (MFI bajo una carga de 2,16 kg). Otros polietilenos metalocenos se definen por una MFR igual o superior a 6,13 y una relación Mw/Mn inferior o igual a MFR menos 4,63.

Ventajosamente, la densidad del polietileno de muy baja densidad está comprendida entre 0,850 y 0,910.

Ventajosamente, la densidad del polietileno de baja densidad lineal funcionalizado por injerto de anhídrido maleico es superior a 0,91.

El injerto del anhídrido maleico en el polietileno de baja densidad lineal es una operación conocida en sí por el experto en la técnica. La tasa de injerto de anhídrido maleico, es decir el número de unidades de monómero de anhídrido maleico en el polímero injertado, es variable según el polietileno considerado y puede variar de 0,1% a 4% en peso, preferiblemente de 0,4% a 2% en peso de polímero injertado.

En cuanto al copolímero de etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar, se entiende por monómero etilénico, un monómero que comprende una insaturación susceptible de reaccionar con etileno en un procedimiento por vía de radicales. Por función polar, se entiende una función que presenta un momento dipolar, tal como las funciones amina, alcohol, uretano, ácido o éster. Preferiblemente, la función polar es una función ácido o una función éster.

El monómero etilénico que lleva una función polar comprende preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono.

Como ejemplo de copolímero, se pueden citar los copolímeros de etileno y un éster vinílico de ácido carboxílico, los copolímeros de etileno y un ácido carboxílico insaturado o incluso los copolímeros de etileno y un acrilato y/o un metacrilato de alquilo, reagrupados en la presente solicitud bajo el término (met)acrilato de alquilo. Ventajosamente, el monómero etilénico se puede elegir entre acetato de vinilo y los (met)acrilatos de metilo, etilo o butilo.

La cantidad en masa de monómero etilénico con relación a la masa total del copolímero puede estar comprendida en el intervalo de 1 a 70%, ventajosamente de 10 a 60% y preferiblemente de 20 a 45%.

Según la invención, las cantidades de los diferentes monómeros presentes en el copolímero se pueden medir por espectroscopía infrarroja utilizando la norma ISO 8985 (1998). La temperatura de reblandecimiento del copolímero se puede medir por la Norma ASTM E 28-99 (2004).

Se pueden utilizar los procedimientos denominados polimerización por radicales que tienen lugar habitualmente a presiones entre 200 y 2500 bares. Estos procedimientos se emplean industrialmente utilizando dos tipos principales de reactores: un reactor de tipo autoclave o un reactor de tipo tubular. Estos procedimientos de polimerización son conocidos por los expertos en la técnica y se pueden utilizar, por ejemplo, los procedimientos descritos en los documentos FR2498609, FR2569411 y FR2569412. Los expertos en la técnica saben en qué proporciones utilizar cada uno de los monómeros para obtener el copolímero, el etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar, utilizado en la invención.

Estos copolímeros son comercializados por la sociedad solicitante con las marcas EVATANE[®] y LOTRYL[®].

En cuanto al agente ignífugo, en el marco de los ejemplos elegidos para ilustrar la invención, es decir la realización de ensayos de composiciones según la invención con relación a las de la técnica anterior, se han elegido dos retardadores de llama (ignífugos) inorgánicos utilizados habitualmente, es decir trihidróxido de aluminio (ATH) y, eventualmente sustituyéndolo o complementándolo, dihidróxido de magnesio (MDH).

Los agentes ignífugos inorgánicos se prefieren por tanto en la composición según la invención.

Sin embargo, se podrá considerar igualmente que el agente ignífugo responde a la definición de compuestos susceptibles de formar en el momento de la combustión ácidos, tales como H₃PO₄ (ácido ortofosfórico), (HPO₃)_n (ácido metafosfórico) y H₄P₂O₇ (ácido pirofosfórico). Como ilustración de dichos agentes, se pueden citar fosfatos, fosfinatos, pirofosfatos y polifosfatos de amonio, fosfatos de melamina, fosfito de melamina, fosfato y difosfito de piperazina, fosfato de guanazol, pirofosfato de melamina y pirofosfato de piperazina.

Igualmente se pueden utilizar polifosfatos de amonio, que son polímeros de cadena sencilla de fórmula general (NH₄)_{n+2}P_nO_{3n+1}, en la que n representa un número entero superior o igual a 2. El polifosfato de amonio puede estar encapsulado en una resina a base de melamina. No se superará el marco de la invención utilizando una mezcla de los agentes ignífugos antes citados. El agente ignífugo puede estar funcionalizado, por ejemplo, puede llevar funciones silanos.

El agente ignífugo de la composición según la invención podrá consistir igualmente en un retardador de la llama que contenga nitrógeno. Se elegirá también entre melamina pura, derivados de melamina, como sales de ácidos orgánicos o inorgánicos, tales como ácido bórico, ácido cianúrico, ácido fosfórico o ácido piro-/poli-fosfórico, homólogos de la melamina, como melam o melem.

El agente ignífugo de la composición podrá consistir en compuestos que contienen boro (boratos, mezclas de ácidos bóricos y bórax, borato de zinc...), trióxido de antimonio, compuestos de zinc (sulfuros de zinc, hidroxiestannato de zinc...), mezclas intumescentes (por ejemplo, mezcla de polifosfatos de amonio, pentaeritritol, derivados de la melamina), grafito expandible o materiales nanocompuestos (por ejemplo, arcilla de silicatos de aluminio, como montmorillonita).

Por último, se observará que la composición según la invención comprende eventualmente fósforo rojo, habitualmente utilizado mezclado con poliolefinas.

Así, el agente ignífugo de la composición según la invención es uno de los productos mencionados o una combinación de estos productos.

Preparación de la composición:

Las composiciones según la invención se pueden preparar según un procedimiento en una etapa durante la cual se mezclan los ingredientes para dar una composición homogénea y producirse las eventuales reacciones químicas entre los componentes. Estas composiciones se pueden preparar mezclando los diferentes constituyentes por los medios habituales de realización de los termoplásticos fuertemente cargados, como por ejemplo la extrusión o el amasado. Se puede utilizar un mezclador interno, un co-amasador o un extrusor de tornillo doble co-giratorio. Preferiblemente, las composiciones se realizan a una temperatura superior o igual a la temperatura de fusión de los constituyentes e inferior a la temperatura de inicio de la descomposición del agente ignífugo.

Se pueden añadir cargas, en particular minerales, para mejorar el comportamiento termomecánico de la composición. De forma no limitativa, se darán como ejemplos sílice, alúmina, talco o carbonatos de calcio o nanotubos de carbono. Ventajosamente, se utilizan arcillas modificadas o no modificadas que se mezclan con tamaños nanométricos; a fin de satisfacer las exigencias de ciertas normas de inflamabilidad de las materias plásticas, tal como UL94-V0 (auto-extinguible en un máximo de 10 segundos, sin gotear al arder).

Se pueden añadir plastificantes con el fin de facilitar la realización y mejorar la productividad del procedimiento de fabricación de la composición y de las estructuras. Se pueden citar como ejemplos aceites minerales parafínicos aromáticos o naftalénicos. Igualmente se pueden citar como plastificantes, ftalatos, azelatos, adipatos, fosfato de tricresilo.

Tampoco se saldrá del marco de la invención si se añaden a las composiciones agentes "anti-goteo", como productos a base de silicona (PDMS) o productos fluorados, como PTFE.

Obtención de las formulaciones analizadas:

Las formulaciones descritas a continuación se preparan por extrusión gracias a un co-amasador de marca BÜSS PR46 de diámetro 46 milímetros, longitud 15 veces su diámetro y equipado con un mono-tornillo de recuperación de 70 milímetros de diámetro. El tornillo y las fundas del co-amasador se calientan respectivamente a 100°C y 110°C mientras que el mono-tornillo de recuperación de calienta a 150°C. El caudal de extrusión es 15 kg/h (kilogramos por hora) para una velocidad de rotación del co-amasador de 285 rpm (revoluciones por minuto). Los diferentes constituyentes (con la excepción de la carga ignífuga) se introducen en la primera tolva (tolva 1) y la carga ignífuga se introduce en partes iguales en las tolvas 1 y 2.

Además de esta aplicación en la fabricación de cables, la composición termoplástica ignífuga según la invención encuentra otras aplicaciones en las que se requiere su carácter de resistencia al fuego y sus buenas propiedades mecánicas, termomecánicas y de flexibilidad. Estas composiciones tienen la ventaja de ser transformables en artículos industriales (hojas, placas, perfiles, cuerpos huecos, tuberías), que presentan una resistencia al fuego mejorada, por técnicas clásicas de transformación de poliolefinas (extrusión, inyección, rotomoldeo).

Materiales empleados para formar las formulaciones analizadas:

ATH: Trihidróxido de aluminio que posee una superficie específica de 4 m²/g.

Orevac[®] 18340: Polietileno de baja densidad lineal injertado con anhídrido maleico, denominado LLDPE-g-AM, producido por ARKEMA que posee un MFI (190°C, 2,16 kg medido según ISO 1133) de 3 g/10 min y una densidad de 0,918.

Evatane[®] 28-03: Copolímero de etileno y acetato de vinilo (28% en peso), denominado EVA, producido por ARKEMA que posee un MFI (190°C, 2,16 kg medido según ISO 1133) de 3 g/10 min.

LLDPE: Polietileno de baja densidad lineal que posee un MFI (190°C, 2,16 kg medido según ISO 1133) de 1 g/10 min y una densidad de 0,921.

VLDPE: Polietileno de muy baja densidad que posee un MFI (190°C, 2,16 kg medido según ISO 1133) de 1 g/10 min y una densidad de 0,870.

Fusabond[®] N525: Polietileno de muy baja densidad injertado con anhídrido maleico, denominado VLDPE-g-AM, producido por DUPONT que posee una densidad de 0,88.

Antioxidante: Antioxidante por ejemplo del tipo fenólico.

La presente invención se ilustra con más detalle con los ejemplos no limitativos siguientes. Las composiciones siguientes, que sean apropiadas para la invención o según la técnica anterior, comprenden exactamente la misma tasa o porcentaje en masa de cargas ignífugas en la composición con el fin de no falsear los resultados de los ensayos. Se elige un porcentaje en masa de 63% de cargas ignífugas (con relación a la masa total de la composición considerada) en todas las composiciones analizadas siguientes, correspondiendo este valor sensiblemente al valor habitual de las cargas ignífugas.

Además, para comparar los ejemplos de la invención con otras composiciones termoplásticas ignífugas (ejemplos 1 a 4), se propusieron para los ensayos los siguientes ejemplos de composición; entendiéndose que los resultados recogidos a continuación no son exhaustivos y que los estudios de laboratorio y pre-industriales han permitido determinar más exactamente la composición termoplástica ignífuga según la invención, así como sus variantes preferidas.

Ejemplo 1: la composición titulada "DM1" es una formulación según la técnica anterior. Comprende, en porcentaje en masa, 19% de EVA, 10% de VLDPE, 4% de LLDPE y 4% de VLDPE-injertado con AM.

Ejemplo 2: la composición titulada "DM2" es una formulación según la técnica anterior. Comprende, en porcentaje en masa, 23% de EVA, 10% de VLDPE y 4% de VLDPE-injertado con AM.

Ejemplo 3: la composición titulada "DM3" es una formulación que no entra en el marco de la presente invención, no conteniendo esta composición LLDPE-g-AM. Comprende, en porcentaje en masa, 23% de EVA y 14% de VLDPE.

Ejemplo 4: la composición titulada "DM4" es una formulación que no entra en el marco de la presente invención, comprendiendo esta composición un LLDPE no funcionalizado por injerto con anhídrido maleico. Comprende, en porcentaje en masa, 19% de EVA, 14% de VLDPE y 4% de LLDPE.

Ejemplo 5: la composición titulada "DM5" es una formulación que entra en el marco de la presente invención. Comprende, en porcentaje en masa, 19% de EVA, 14% de VLDPE y 4% de LLDPE-g-AM.

Ejemplo 6: la composición titulada "DM6" es una formulación que entra en el marco de la presente invención. Comprende, en porcentaje en masa, 15% de EVA, 18% de VLDPE y 4% de LLDPE-g-AM.

Ejemplo 7: la composición titulada "DM7" es una formulación que entra en el marco de la presente invención. Comprende, en porcentaje en masa, 12% de EVA, 22% de VLDPE y 3% de LLDPE-g-AM.

Ejemplo 8: la composición titulada "DM8" es una formulación que no entra en el marco de la presente invención. Comprende, en porcentaje en masa, 22% de EVA, 9% de VLDPE y 6% de LLDPE-g-AM.

Ejemplo 9: la composición titulada "DM9" es una formulación que no entra en el marco de la presente invención. Comprende, en porcentaje en masa, 27% de EVA, 4% de VLDPE y 2% de LLDPE-g-AM.

Ejemplo 10: la composición titulada "DM10" es una formulación que entra en el marco de la presente invención. Comprende, en porcentaje en masa, 2% de EVA, 27% de VLDPE y 8% de LLDPE-g-AM.

Ejemplo 11: la composición titulada "DM11" es una formulación que no entra en el marco de la presente invención, comprendiendo esta composición un porcentaje en masa muy importante de LLDPE. Comprende, en porcentaje en masa, 11% de EVA, 14% de VLDPE y 12% de LLDPE.

Ejemplo 12: la composición titulada "DM12" es una formulación que no entra en el marco de la presente invención. Comprende, en porcentaje en masa, 22,75% de EVA, 9% de LLDPE y 5% de VLDPE-injertado con AM.

Ensayos efectuados a los materiales:

A los granulados o componentes se les da forma gracias a un extrusor de doble tornillo contra-giratorio de laboratorio de tipo ThermoHaake Rheocord® System 40 equipado con una matriz plana; calentándose el extrusor a 150°C para obtener bandas a partir de las cuales se cortarán las probetas necesarias con el fin de caracterizar o ensayar los materiales.

Los primeros ensayos presentan las propiedades mecánicas de los diferentes materiales ensayados, en términos de alargamiento y tensión en la rotura, medidos según la norma ISO R527: 93-1BA, después de acondicionamiento de estos materiales durante 48 horas en un medio que presenta 50% de humedad relativa (HR = 50).

El segundo ensayo consiste en un ensayo de dureza Shore D ("Shore D") según la norma ISO 868, 15 segundos.

El tercer ensayo consiste en un ensayo de presión en caliente ("Hot Pressure Test") a 80, 90 y 100°C según la norma NF EN 60811-3-1, 8.2, adaptado a muestras de 20 mm x 20 mm x 2 mm con un peso de 136 g (comprendida la hoja), todo colocado durante dos horas en una estufa.

Este último ensayo tiene en cuenta el índice límite de oxígeno (LOI), medido según la norma ISO 4589-2.

Todos estos ensayos se realizan de manera habitual tomando probetas estándares de forma idéntica para cada composición de ensayo y realizando cada ensayo sobre un banco de ensayo, según las definiciones (forma, dimensiones, velocidades de ensayo, calibración de la máquina, exactitud de los aparatos, etc.) dadas por las normas internacionales y bien conocidas por los expertos en la técnica.

Resultados de los ensayos realizados en las probetas de diferentes formulaciones:

En cuanto a los resultados mostrados en la tabla siguiente, en las probetas DM2 a DM4 y DM11 dichos resultados no son satisfactorios, ya que en el conjunto de los ensayos practicados se revelan poco eficaces, es decir inadecuados para la utilización considerada.

- 5 Respecto a la probeta DM1, efectivamente los resultados en el conjunto de los ensayos no son demasiado malos pero esta composición comprende cuatro componentes (además de eventuales aditivos), que la hace costosa y su procedimiento de fabricación es más complejo y más largo.

- 10 Solo las probetas DM5 a DM10 están constituidas por una composición según la invención. Presentan propiedades satisfactorias, con diferencias que permiten ilustrar las proporciones preferidas respectivas de los diferentes componentes termoplásticos.

En efecto, se observará que estos ensayos permiten identificar dominios privilegiados para los resultados, es decir que los resultados de DM5 y DM6 son superiores a los de DM7 o DM8, siendo estos últimos mejores que los resultados de las probetas DM9 y DM10.

- 15 En general, los resultados siguientes de los diferentes ensayos se deben obtener para que una composición sea satisfactoria en la aplicación considerada:

El alargamiento en la rotura debe ser $\geq 150\%$, preferiblemente $\geq 200\%$ y más preferiblemente $\geq 250\%$.

La tensión en la rotura debe ser ≥ 10 MPa (megapascal), preferiblemente ≥ 1 MPa y más preferiblemente ≥ 12 MPa.

La medida de la densidad Shore D (sin unidad), muy conocida por los expertos en la técnica, debe ser ≤ 41 .

- 20 El resultado del ensayo de presión en caliente, igualmente muy conocido por los expertos en la técnica, debe ser $\leq 50\%$ a 80°C , preferiblemente $\leq 50\%$ a 90°C y más preferiblemente $\leq 50\%$ a 100°C .

ES 2 691 321 T3

	DM1	DM2	DM3	DM4	DM5	DM6	DM7	DM8	DM9	DM10	DM11	DM12
Tasa de EVA (%)	19	23	23	19	19	15	12	22	27	2	11	22,75
Tasa de VLDPE (%)	10	10	14	14	14	18	22	9	4	27	14	-
Tasa de VLDPE-g-AM (%)	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tasa de LLDPE (%)	4	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	9
Tasa de LLDPE-g-AM (%)	-	-	-	-	4	4	3	6	2	8	12	5
Alargamiento en la rotura (%)	251	276	138	145	270	292	285	214	165	312	245	201
Tensión en la rotura (MPa)	10,3	11,4	8,2	9,3	12,8	12,1	11,5	13,3	11,5	10,5	13,5	13,8
Dureza Shore D	41	40	40	41	41	40	39	43	45	44	48	51
Ensayo de Presión en caliente (%)	8	100	100	5	3	8	15	0	36	0	0	0
	25	100	100	21	18	26	43	9	67	2	1	0
	49	100	100	35	26	45	68	17	100	17	7	3
LOI (%)	35,1	35,6	35,3	35,4	35,8	35,2	35,6	35,1	35,3	35,8	35,9	36,9

REIVINDICACIONES

1. Composición termoplástica ignífuga sin halógeno, caracterizada por qué consiste en:
 - 50% a 75% en peso de cargas ignífugas,
 - 0,1% a 45% en peso de un copolímero de etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar,
- 5 - 10% a 25% en peso de un polietileno de muy baja densidad (VLDPE) no funcionalizado,
 - opcionalmente, hasta 10% de aditivos,
 - y 0,1% a 10% en peso de un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE),
- 10 caracterizada por qué la densidad del polietileno de muy baja densidad (VLDPE) está comprendida entre 0,85 y 0,91, por qué la densidad del polietileno de baja densidad lineal se superior a 0,91 y por qué el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) está injertado con injertos de anhídrido maleico presentes en la cadena principal.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por qué el susodicho polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) está comprendido entre 2,5% y 7% en peso de la composición, preferiblemente entre 3,5% y 5%.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por qué el susodicho polietileno de muy baja densidad (VLDPE) representa como máximo 20% en peso de la composición.
- 15 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por qué el monómero etilénico que lleva una función polar comprende de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 8 átomos.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por qué el monómero etilénico que lleva una función polar se elige entre ésteres vinílicos de ácido carboxílico saturado, ácidos carboxílicos insaturados o ésteres (met)acrílicos de ácido carboxílico insaturado.
- 20 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por qué el agente ignífugo es una carga mineral, en particular trihidróxido de aluminio y/o dihidróxido de magnesio.
7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por qué los aditivos se eligen entre antioxidantes, anti U.V., agentes antiestáticos, cargas minerales, pigmentos de coloración, zeolitas y/o agentes "anti-goteo" (productos a base de silicona (PDMS) o productos fluorados como PTFE).
- 25 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por qué las susodichas cargas ignífugas representan más del 60% en peso de la composición.
9. Cable o tubo que presenta al menos dos capas, de las cuales al menos una capa está formada por la susodicha composición termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.